

A0

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-5884

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/475  
C 01 F 17/00  
// H 01 J 61/44

識別記号

庁内整理番号  
7003-4H  
6816-4G  
6722-5C

⑭ 公開 昭和56年(1981)1月21日  
発明の数 4  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 改善されたセリウムドープ型イットリウムアルミニウムガーネット及びそれを組込んだ装置

⑯ 特 願 昭55-83034

⑰ 出 願 昭55(1980)6月20日

優先権主張 ⑱ 1979年6月21日 ⑲ 米国(US)

⑳ 50945

㉑ 発 明 者 チャールズ・エフ・チエノット  
アメリカ合衆国ペンシルベニア  
州トナワンダ・ボックス43ビー  
・アール・ディー・ナンバー3

㉒ 発 明 者 アーネスト・デイル  
アメリカ合衆国マサチューセツ

ツ州ハミルトン・ブルーベリ・  
レイン21

㉓ 発 明 者 ロmano・ジー・バツパラルド  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州サドベリ・ブラツツ・ミル  
・ロウド131

㉔ 出 願 人 ジー・ティー・イー・ラボラト  
リーズ・インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国デラウエア州ウ  
イルミントン・ウエスト・テン  
ス・ストリート100

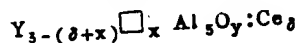
㉕ 代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名  
最終頁に続く

## 明 細 書

1 発 明 の 名 称 改善されたセリウムドープ型イ  
ットリウムアルミニウムガーネット  
及びそれを組込んだ装置

## 2 特許請求の範囲

1) モル式によつて表わして次の近似組成



ここで  $x = 0 \sim 0.03$

$$y = 12 - 1.5x,$$

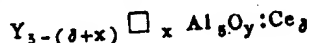
$$\delta = 0.01 \sim 0.10,$$

$\square$  = カチオン空孔

を有しそしてCeが実質上3価の状態にあることを特徴とするセリウムドープ型イットリウムアルミニウムガーネット発光体。

2)  $\delta$  が約0.05～0.07の範囲内にある特許請求の範囲第1項記載の発光体。

3) モル式によつて表わして次の近似組成



ここで  $x = 0 \sim 0.03$

$$y = 12 - 1.5x,$$

$$\delta = 0.01 \sim 0.10,$$

$\square$  = カチオン空孔

を有しそしてCeが実質上3価の状態にあるセリウムドープ型イットリウムアルミニウムガーネット発光体を製造する為の方法であつて、

(a) 焼成に際して上記発光体組成を生じる出発成分を混合すること、及び

(b) 混合物を約1200～1700℃の範囲内の温度で焼成することを包含し、その場合該焼成が強い還元性雰囲気中での数時間の処理によつて少くとも完結され、それにより4価セリウムが実質上3価セリウムに還元されることを特徴とする前記方法。

4) 焼成が

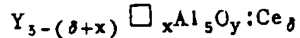
(a) 弱い還元性～中性雰囲気において第一焼成を行うこと、続いて

(b) 強い還元性雰囲気中で再焼成を行うことから成る特許請求の範囲第3項記載の方法。

5) 再焼成が約1400～1600℃の温度において少く共約4～6時間実施される特許請求の範囲第4項記載の方法。

6) 第一焼成が約1500～1700℃の範囲内で実施される特許請求の範囲第4項記載の方法。

7) モル式によつて表わして次の近似組成



ここで  $x = 0 \sim 0.03$

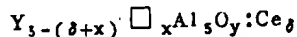
$$y = 12 - 1.5x,$$

$$\delta = 0.01 \sim 0.10,$$

$\square$  = カチオン空孔

を有しそしてCeが実質上3価の状態にあるYAG:Ce蛍光体を収納する蛍光ランプ。

8) モル式によつて表わし次の近似組成



ここで  $x = 0 \sim 0.03$

$$y = 12 - 1.5x,$$

$$\delta = 0.01 \sim 0.10,$$

$\square$  = カチオン空孔

を有しそしてCeが実質上3価の状態にあるYAG

3

蛍光体が蛍光ランプ及び高圧水銀蒸気放電ランプにおいて有用性を持つことが示された。例えば英国特許第1371207号を参照されたい。この特許は、この蛍光体がブルーのHg線の吸収ともつと長い可視波長における再放射により可視光線の発光を改善する為高圧水銀蒸気放電ランプにおいて有用であることを記載している。この特許は、この蛍光体がまた注意深い発光管理が必要とされる、例えば写真複写や特殊な演色目的の為の蛍光ランプにおいても有用であるとも述べている。

更にもつと最近になつて、この蛍光体は、高圧水銀蒸気放電ランプの演色指数(color rendering index)を改善する為赤発光性のユーロビウム賦活バナジウム酸イットリウム或いはバナジウム酸塩蛍光体と組合せて使用された。米国特許第4,034,257号を参照されたい。この特許は、YAG:Ce蛍光体が演色性改善の為必要な420～460nm吸収帯において効率的に励起されること、及び黄-緑スペクトルにおける発光が最大視覚域に対応し、それによりランプのルーメン出

5

:Ceを収納するアーク放電ランプ。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、セリウムドープ型イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体に関するものであり、特に改善された発光(放出)特性を有するこのような蛍光体に関するものである。本発明はまた、このような蛍光体を組込んだ光源等の装置にも関係する。

(Y<sub>(1-x)</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>なる公称組成を有しそして一般に「YAG:Ce」なる表示によつて呼ばれるセリウムドープ型イットリウムアルミニウムガーネットが、陰極線励起下でのその発光特性を利用せんとして開発された。例えば、アプライドフィジックスレターズVol II, No 2, 7月15日, 1967年, 53頁に掲載された「カラーテレビジョン用のフライングスポット陰極線管の為の新規な蛍光体: 黄色発光性Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce」なる論文を参照されたい。

もつと最近になつて、4価状態のセリウムを含

4

力に寄与することを記載している。

本発明に従えば、モル式によつて表わして次の近似組成



ここで  $x = 0 \sim 0.03$

$$y = 12 - 1.5x,$$

$$\delta = 0.01 \sim 0.10,$$

$\square$  = カチオン空孔

を有しそしてCeが実質上3価の状態にあるYAG:Ce蛍光体が、先行技術のYAG:Ce蛍光体に比べて、室温及び昇温下での輝度の増大、より良好な熱安定性、及び発光及び高圧水銀蒸気放電ランプ(高圧放電(HID)ランプ)中での一層良好な保守性を示すことが見出された。

この改善されたYAG:Ce蛍光体は(a)焼成に際して上記蛍光体組成を生じる出発成分を混合すること、及び(b)混合物を約1200～1700℃の範囲内の温度で焼成することを包含し、この場合該焼成の終期が強い還元性雰囲気中で数時間少くとも為され、それにより4価セリウムを実質

6

上3価セリウムに還元する方法によつて製造される。

この改善された蛍光体は、例えばランプの演色性指数を改善する為に、単独で或いは一種乃至もつと多くの他の蛍光体との組合せにおいて蛍光ランプやH.I.Dランプにおいて有用である。

Ce は0.01～0.10の $\delta$ 値の範囲と為しうるが、最適のルミネッセンスを得るには約0.05～0.07の範囲内にCeの $\delta$ 値を維持することが好ましい。

カチオン空孔は改善された蛍光体の実現に必須ではないが、このような空孔はルミネッセンス効率を顕著に改善する。このような空孔は、蛍光体合成中 $Y_2O_3$ の制御された量を除くことによつて得られる。

出発物質は、もちろん、酸化物や加熱に際して酸化物に分解する物質、例えば水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、くえん酸塩、燐酸塩、砒酸塩等を含め、焼成に際して所定の蛍光体組成をもたらしうる任意の物質でありうる。

7

強還元性雰囲気とはここでは熱処理中多価イオンの原子価状態の制御された減少を与えることのできる気体乃至気体混合物として定義される。このような雰囲気の例は、 $H_2$ 、解離アンモニア(約75容量%  $H_2$  と25容量%  $N_2$ )、及び一酸化炭素(CO)である。

蛍光体粉末は好ましくは7  $\mu m$  以下のコウルター数による平均粒寸を有するものとされ、これは例えば細い良く混合された混合物を実現するべく出発成物をボールミルすることによつて入手しうる。代表的出発物質は、 $Y_2O_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、及び $CeO_2$ 粉末であり、コウルター数によつて4  $\mu m$  以下の平均粒寸を有するものである。

焼成に就いて、蛍光体は集塊体を砕く為例えば325メッシュの篩を通して分篩される。

#### 例 I

この例は、蛍光ランプ用途での使用の為の蛍光体の調製方法を示すものである。酸化イットリウム(約99.9%純度)、水酸化アルミニウム(約99.8%純度)及び酸化セリウム(IV)(約99.9

焼成は単一段階でも実施されえ、この場合雰囲気は先ず蛍光体組成を形成するに充分の期間中性或いは弱い還元性とされ、そして後4価のCeを3価の状態に実質上還元するに充分の期間、代表的に少く共2～3時間強い還元性とされる。

しかし、焼成を2段階即ち蛍光体形成の為の最初の焼成段階と強還元性雰囲気中での再焼成段階にわたつて実施することが好ましい。何故なら、このようなやり方は、焼成の為に平炉ガス炉(Open hearth gas furnace)の使用を可ならしめ、これは焼成サイクルの早期に僅かに還元性の雰囲気を与えると共に、それに就いてもつと長い期間(通常6～7時間)の中性に近い雰囲気を与えるからである。代表的焼成法の一例は、僅かに還元性の雰囲気中で約30分以内約1200～1600℃で加熱し、残りの期間中性若しくは中性に近い雰囲気中で1600℃において保持することである。

再焼成は、好ましくは、約1400～1600℃の温度において少く共約4～6時間実施される。

8

多純度)が細い粉末形態において次のモル比で乾式混合された:

$Y_2O_3$	1.455
$Al(OH)_3$	5.00
$CeO_2$	0.06

この混和物の各5ポンド分毎に、1ガロンボールミルにおいて濃厚なスラリーを生成するに充分の水(約1 $\ell$ )が添加された。スラリーは8時間ミリング処理され、その後対流乾燥オーブン中で150℃において少く共3～4時間乾燥された。

乾燥粉末は最初、次の手順に従つて高温の平炉ガス炉において高密度アルミナるつぼ(150  $cm^3$ )中で焼成された:

- 粉末を収納するるつぼが1200℃における炉内に置かれる。
- 炉が15～20度/分の速度で1600℃まで強制加熱される。
- 炉が1600℃において6時間維持される(中性火炎)。
- るつぼが炉から即ぐ取出されそして大気冷却

10

9

される。

e. 室温への冷却に際して蛍光体が粉碎される。

粉碎された蛍光体は、アルミナるつぼ内張りモリブデン製ボートに再度詰められそして後次の手順に従ってモリブデン加熱素子式高温マツフル炉内で再焼成された：

- ボートが約400～500℃/時間の割合で炉の高温域に搬入される。
- 蛍光体が解離アンモニア雰囲気中で1500℃において4～6時間再焼成される。
- ボートが約400～500℃/時間の割合で炉の高温域から炉の冷却域へと搬出される。
- ほぼ室温への冷却に際して蛍光体が再粉碎される。
- 蛍光体が室温において水洗される（蛍光体単位1b 当り約2ℓの水）。
- 蛍光体が乾炉オープンにおいて150℃で少く共3～4時間ろ過されそして乾燥される。
- 蛍光体が325メッシュ篩を通して分離される。

11

一方がプローブビームを与えそして他方が反射ビームを検知するようにして得られた。この構成は、試料のルミネッセンスからの干渉を有効に回避する。得られたスペクトルは、可視及び長波紫外(uv)域において第1図の励起スペクトルと類似性を示す。350nm近傍で、連続吸収域が始り、短波UV域に向け強度を増大する。この巾広い連続性は可視発光に有意義には寄与しない。蛍光体の再焼成は、この吸収域を概算半分に減じそしてブルー域での吸収帯域を増大する。

再焼成は $Ce^{+4}$ の $Ce^{+3}$ への変換をもたらし、これは230, 340及び460nmにおける代表的 $Ce^{+3}$ 吸収ピークにおける増大とUVにおける代表的な $Ce^{+4}$ 連続吸収の低下をもたらす。

ブルー域における励起の為の2倍の効率増大は単に、還元処理後の $Ce^{+3}$ センタの濃度の増大による。UVにおける一層改善係数(340nmにおいて3.3そして228nmにおいて4.0)は共に、 $Ce^{+3}$ の濃度増大とそれに競合しての不活性 $Ce^{+4}$ 中心による励起輻射の吸収の減少から生じ

13

こうして得られた蛍光体は6～7μmの平均粒寸(コウルター数)を有してかなり狭い粒寸分布を有していた。

第1図をここで参照すると、例Iにおけるようにして調製された蛍光体の励起スペクトルが示されている。グラフは再焼成を行つた場合と行わない場合の両方を示してある。スペクトルは、230, 340及び460nmそれぞれにおけるピークを持つ励起帯域から生じる約535nmにおける可視放出光を採知することにより得られた。再焼成からもたらされる蛍光体の励起効率の増大は励起ピークの強度の増大によつて示される。230nmにおいては約4倍、340nmにおいては3.3倍そして460nmにおいては約2倍の増大が見られる。

ここで第2図を参照すると、上記例の蛍光体に対して、再焼成を伴つた場合と伴わない場合において、拡散反射スペクトル(試料の吸収係数 $k$ /散乱係数 $s$ の比として表して)が示されている。スペクトルは、2つのモノクロメータを使用し、

12

る。

## 例II

YAG:Ce 蛍光体の様々の試料が例Iにおけるようにして調製された。但し、第一焼成の条件は「過剰還元」、「通常還元」及び「不足還元」(それぞれ「O」、「N」及び「U」と表示)条件を含めるより変更された。これら条件を表Iにまとめて示す。

表I

### U, N, O

U	乏しいガス混合物使用しての平炉ガス炎、僅かに酸化性の条件を与える。
N	バランスしたガス混合物使用しての平炉ガス炎、ほぼ中性の条件を与える。
O	富化ガス混合物使用しての平炉ガス炎、僅かに還元性の条件を与える。

「N」試料の幾つかは、例Iにおけるようにして再焼成された(表示「R」として示す)。254nm及び365nm励起下での輝度が、アセトン

14

スラリから蛍光体を固化することによつて調製した板について測定された。結果を表Ⅱに示す。尚表Ⅱには、 $YVO_4:Dy$  及び「クールホワイト」即ち式  $(Ca, Cd)_5(F, Cl)(PO_4)_3:Sb:Mn$  を有するアルカリ土類元素のハロ磷酸塩型の標準蛍光灯用の蛍光体に対する結果も併せて示す。

表Ⅱ

標準化した輝度値

試料	365 nm 励起	254 nm 励起
N <sup>1</sup>	96	875
N <sup>2</sup>	100	100
O <sup>3</sup>	162	112
O <sup>4</sup>	120	85
U	71	65
R <sup>5</sup>	131	150
R <sup>6</sup>	276	465
$YVO_4:Dy$	282	3375
クールホワイト	5	5250

注

1 最適 CRT 応答を有する試料

15

表Ⅲ

標準化された室温強さ

試料	標準化された室温強さ
O <sup>3</sup>	100
N <sup>2</sup>	51
U	44
R <sup>4</sup>	165

\* 放射スペクトル下側の面積から得られた。

$K_1$  mV nm の単位で与えられる(ここで  $K_1$  は 450 nm における励起光束を含めての計器定数である)。

## 例Ⅳ

この例は、本発明の  $YAG:Ce$  蛍光体の放光の改善された温度依存性を示す。表Ⅳは、450～456 nm 及び 340～345 nm における励起に対して様々の  $YAG:Ce$  試料からの放射強度への温度の影響を示す。

例えば表Ⅳから、450～456 nm 励起における標準化された室温可視光からの多価差は、試料 O<sup>3</sup> に対しては 24.6℃において 3.2%まで減少するが、しかし試料 R<sup>4</sup> に対しては 22.0℃に

17

- 2 最適 CRT 応答を有する試料、異つたロット
- 3 6 μm を越える平均粒寸
- 4 約 4 μm の平均粒寸
- 5 1500℃×2時間再焼成
- 6 1500℃×4時間再焼成

表Ⅱからわかるように、365 nm 励起において、本発明の蛍光体 R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、N、U 及び「クールホワイト」試料を上回る増大せる輝度を示す。加えて、R<sup>6</sup> は、 $YVO_4:Dy$  を除いてすべての試料に較べ著しく増大した輝度を示す。254 nm 励起において、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は N、O 及び U 試料に較べて増大せる輝度を示し、特に R<sup>6</sup> はやはり著しい増加を示す。

## 例Ⅲ

本例は、本発明の  $YAG:Ce$  蛍光体が先行技術の  $YAG:Ce$  蛍光体に較べてブルー色黄色変換効率の改善を為しうることを示す。例Ⅱの試料が 450 nm において励起されそしてスペクトル曲線において積分された可視光強さが測定された。結果を表Ⅲに示す。

16

おける値が 1.1%まで減少したことがわかる。

340～345 nm 励起に対しては、対応する%は O<sup>3</sup> に対して -1.5%であるが、R<sup>4</sup> に対して +9.7%である。

表Ⅴは 254 nm 励起に対する同様のデータを示す。

18

表 IV

試料	温度 °C	450~456 nm における励起		340~345 nm における励起	
		標準化室温可視 発光強さ	偏差 %	標準化室温可視 発光強さ	偏差 %
O <sup>3</sup>	25	100	0	100	0
	78		-8		+1
	174		-21		-10
N <sup>2</sup>	246		-32		-15
	25	51	0	65	0
	83		-12		+5
U	172		-12		-4
	271		-25		-16
	25	44	0	46	0
R <sup>4</sup>	110		-10		+6
	192		-20		+2
	290		-32		-17
	-190		+20	?	-54.8
	20	165	0		0
	120		-4		+8.7
	220		-11		+9.7
	320		-24		-28

19

## 例 V

例 I の再焼成された YAG:Ce 発光体を含む高負荷発光ランプに対する保守損失（時間の経過に伴う発光強さの減少）が、24 インチ管に対して測定された。ランプは 2.0 A 放電電流で動作されそして電力消費は約 110 ~ 140 W の範囲であった。820 時間動作後の保守損失は僅か 13 % であり、これは YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> を含む同様のランプに対する僅か 312 時間後の 60 % もの損失と対照的であり、YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> を含む高圧水銀蒸気型の 2 球式市販ランプに対する僅か 500 時間後の 13 % 損失と対応する値である。

## 例 VI

3 つの 400 W 高圧水銀蒸気 (HPMV) ランプの外側包被体の内面が本発明 YAG:Ce 発光体で被覆された。被覆方法はランプ発光体コーティング用の標準的技術を使用した。

ランプの作動寿命のある部分にわたつてのエネルギー出力とルーメン出力を表 VI に示す。これらは透明（コーティングなし）400 W HPMV

表 V

試料	温度 °C	標準化室温可視発光強さ	% 偏差
O <sup>3</sup>	25	100	0
	81		-2
	197		-2
N <sup>2</sup>	25	125	0
	92		0
	204		+4
U	289		0
	25	75	0
	112		-3
R <sup>4</sup>	227		-4
	293		-2
	20		0
	120		+8.5
	220		+7.7
	320		-2

偏差は 254 nm 励起に対してはもつと長い波長の励起に対してより小さいけれども、R<sup>4</sup> が実際上 120 °C 及び 220 °C それぞれにおいて +8.5 % 及び +7.7 % の増大せる発光を示すことがわかる。これに較べ、O<sup>3</sup> に対しては 197 °C で -2 %、N<sup>2</sup> に対しては 204 °C で +4 %、そして U に対しては 227 °C で -4 % である。

20

ランプの性能データと対照的である。

発光体の存在は、透明ランプに対する 20500 ルーメンからコーティング付きランプに対する 22000 ルーメンまで発光性を増大する。

500 時間作動におけるコーティング付きランプの保守損失は表から推測されりるように平均 4 % である。これは、現在使用されている高温発光体 YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>; Tb<sup>3+</sup> に対する 500 時間における代表的 10 % 保守損失値と対照的である。

第 5 図の考察から 2 つの結論が導かれりる。第 5 図はまた表に掲げた BI ランプと透明ランプとの間でのスペクトル出力分布 (SPD) の差をも与える。本発光体の効果は、外側ランプ発光体の高温 (300 °C) においてさえ 550 nm に中心を置く放光域を与えることである。加えて、水銀の 436 nm 発光線が発光体によつて強く吸収されていることがわかる。このブルー線の吸収と 550 nm に中心を置く黄-緑発光への変換は、減少せる色温度を持つ光源を提供するのに有益である。

22

21

表 VI

ランプ種類	ワット出力 (0時間)	ランプ出力			保守損失	
		0 時間	100 時間	500 時間	100 時間	500 時間
B1	57.86	22,000	21,200	20,400	800 (3.6%)	1,600 (7.2%)
B2		21,900	21,300	21,160	600 (2.7%)	740 (3.3%)
B3		21,500	21,000	21,000	500 (2.3%)	500 (2.3%)
透明ランプ		20,500				

23

一色 - 黄色変換についての改善を達成する。この蛍光体は蛍光ランプにおいて有用であり、特に高圧水銀蒸気放電ランプにおける演色修正体として有用である。

本発明の精神内で多くの改良を為しうることを銘記されたい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、YAG:Ce 蛍光体の放光波長 (nm) 対励起効率 (単位任意) の関係を強還元性雰囲気中での再焼成を行った場合と行わない場合とについて示すグラフである。

第2図は、第1図の蛍光体について反射指数  $k/\lambda = (1-R)^2/2R$  (Rは相対拡散反射率) 対入射光波長 (nm) として表現した吸収のグラフである。

第3図は、本発明のYAG:Ce 蛍光体を収納する蛍光ランプの正面図である。

第4図は、本発明のYAG:Ce を収納するHIDランプの正面図である。

25

特開昭56-5884(7)

添付図面において第3及び4図は、本発明を具現した蛍光ランプ及び水銀蒸気放電ランプをそれぞれ示す。

第3図を参照すると、水銀蒸気を収納する代表的蛍光ランプがリード線9を具備する端蓋7及び8を具備するガラス包被体6を含むものとして示されており、リード線はカソード(図示なし)に接続されている。本発明の蛍光体の層10がガラス包被体6の内面に塗布されている。第4図においては、金属ハーネス4上に支持されるアーク管(図示なし)の従来構成を含む高圧水銀ランプ或いはアーク放電ランプが示されている。球状包被体12がアーク管及びハーネスを取巻いている。包被体12はその内面に本発明の蛍光体のコーティング5が付着されている。

以上説明したように、本発明のCe ドープ型イントリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、強還元性雰囲気中での再焼成によつて4価のCeを実質上3価のCeに還元することにより先行技術の蛍光体を上回る輝度、保守、熱安定性及びブル

24

第5図は、本発明のYAG:Ce 蛍光体を組込んだ400W HIDランプ及び蛍光体なしの400W HIDランプに対するスペクトル出力分布(W/nm)対波長(nm)の關係の差を示すグラフである。

6, 12: 包被体

5, 10: 蛍光体層

代理人の氏名

倉内 基 弘

同

倉 橋

張

26

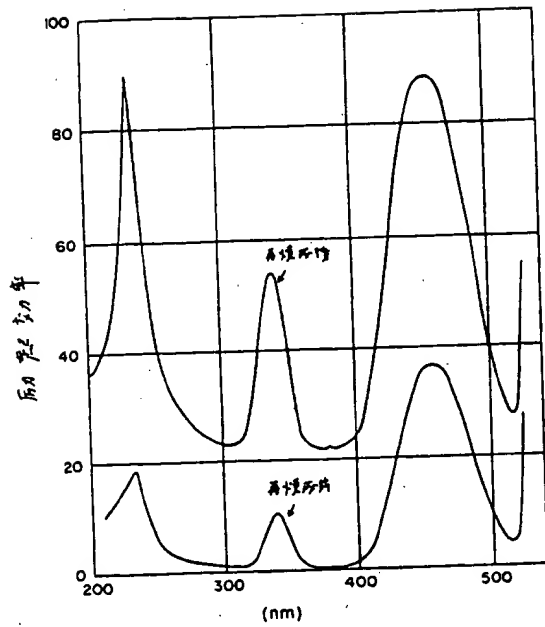


FIG. 1

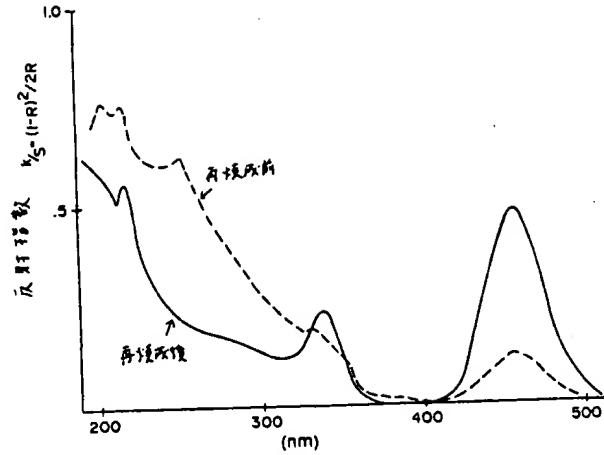


FIG. 2

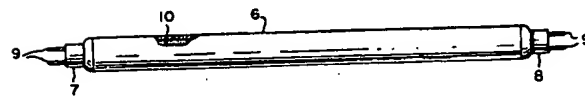


FIG. 3

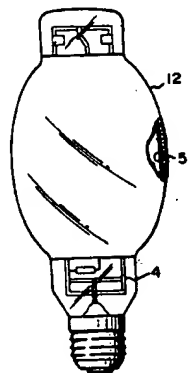


FIG. 4

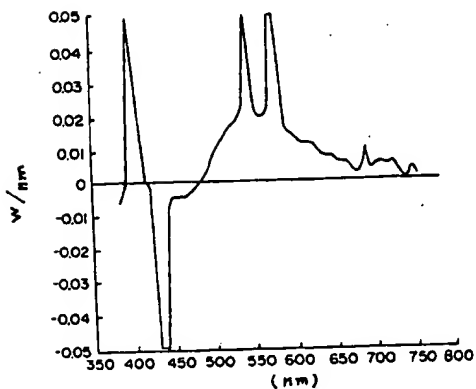


FIG. 5

第1頁の続き

⑦出願人

ジー・ティー・イー・プロダク  
ツ・コーポレーション  
アメリカ合衆国デラウェア州ウ  
イルミントン・ウエスト・テン  
ス・ストリート100